

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-300272

(43)Date of publication of application : 02.11.1999

(51)Int.Cl.

B05D 7/24

B05D 3/06

B05D 7/14

(21)Application number : 10-114959

(71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 24.04.1998

(72)Inventor : SUWAMA MASAKI  
HORIBE KYOICHI

## (54) METHOD FOR FORMING COATING FILM

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a coating film excellent in the smoothness of a coating surface by a method in which a substrate is coated with a liquid coating composition containing a thermosetting resin composition and an active energy ray curable resin composition, the coating surface is irradiated with active energy rays for preliminary curing, and the coating film is heated to be cured completely.

SOLUTION: In a method for forming a coating film in which the sagging of an applied coating in the vertical part of a surface to be coated is controlled, after the surface being coated with a liquid coating composition containing a thermosetting resin composition and an active energy ray curable resin composition, the coating surface is radiated with active energy rays for preliminary curing, and the coating film is heated to be cured completely. As the thermosetting resin composition, a composition comprising a substrate resin such as an acrylic resin having crosslinkable functional groups such as hydroxyl groups and a crosslinking agent such as a melamine resin which can react with these functional groups is used. Besides, a composition containing a polymerizable unsaturated compound and others is used as the active energy ray curable resin composition.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

28.03.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

【物件名】

刊行物 4

【添付書類】

7  083

刊行物4

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-300272

(13) 公開日 平成11年(1999)11月2日

(51) Int. Cl.  
B05D 7/24  
3/06  
7/14

識別記号  
301  
102

F I  
B05D 7/24 301 R  
301 T  
3/06 102 C  
7/14 A

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-114959

(22) 出願日 平成10年(1998)4月24日

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社  
兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 諏訪 昌己

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(72) 発明者 堀部 恭

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関  
西ペイント株式会社内

(54) 【発明の名称】 塗膜形成法

(57) 【要約】

【課題】 塗膜の化学的および物理的性能を低下させることなしに、塗面（特に垂直部分）の平滑性のすぐれた塗膜の形成方法に関する。

【構成】 熱硬化性樹脂組成物および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有する液状塗料組成物を被塗物に塗装し、その塗面に活性エネルギー線を照射して予備硬化させた後、加熱してその塗膜を完全硬化せしめることを特徴とする塗膜形成方法。

(2)

特開平11-300272

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱硬化性樹脂組成物および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有する液状塗料組成物を被塗物に塗装し、その塗面に活性エネルギー線を照射して予備硬化させた後、加熱してその塗膜を完全硬化せしめることを特徴とする塗膜形成方法。

【請求項2】 液状塗料組成物を被塗物に塗装し、その塗面が流動して平滑になってから活性エネルギー線を照射して予備硬化させる請求項1に記載の塗膜形成方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は塗膜形成方法に関し、特に、塗膜の化学的および物理的性能を低下させることなく、塗面（特に垂直部分）の平滑性のすぐれた塗膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】熱硬化性塗料には、塗料の流動性をコントロールして平滑な塗面を形成するとともに、被塗面の垂直部分での塗着塗料のタレを起こし難くするために流動調整剤が配合されている。これらの流動調整剤として種々のものが知られており、例えばエロジル、ペントンなどの無機系添加剤、デイスパロン（橋本化成（株）製、商品名）などのポリアミド化合物、ジソシアネート化合物と第1級アミンとの反応によるジウレア化合物、ゲル化重合体微粒子などが一般的に使用されている。

【0003】これらの流動調整剤を添加することにより、塗料組成物のレオロジー特性に影響を与え、その結果、垂直部分での塗膜のタレ防止、メタリック顔料のパターンコントロールなどが改善されるが、一方、塗面のツヤなどの仕上がり外観や、さらに塗料を塗り重ねた場合の層間密着性、塗膜の耐水性などが低下するという欠陥があった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は熱硬化性塗料におけるこれらの欠陥の解消を目的とするものであり、流動調整剤を添加することなしに、活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有せしめ、その塗面に活性エネルギー線を照射して予備硬化した後、加熱してその塗膜を完全硬化せしめることにより目的が達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】すなわち、本発明は、熱硬化性樹脂組成物および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物を含有する液状塗料組成物を被塗物に塗装し、その塗面に活性エネルギー線を照射して予備硬化させた後、加熱してその塗膜を完全硬化せしめることを特徴とする塗膜形成方法に関する。

【0006】以下に、本発明の塗膜形成法についてさらに詳細に説明する。

【0007】本発明で使用する液状塗料組成物（以下、

本組成物という）は、熱硬化性樹脂組成物（a）および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（b）を含有し、これらを有機溶剤などの溶剤に混合せしめてなるものである。

【0008】熱硬化性樹脂組成物（a）は加熱により架橋反応して三次元に硬化しうる樹脂組成物であり、例えば、水酸基などの架橋性官能基を有するアクリル樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、アルキド樹脂などの基体樹脂と、これらの官能基と反応しうるメラミン樹脂、ブロックポリイソシアネート化合物などの架橋剤とからなる組成物があげられる。

【0009】水酸基を有するアクリル樹脂やビニル樹脂として、例えば、水酸基含有単量体とその他の単量体とを重合してなる重合体があげられる。

【0010】水酸基含有単量体は、1分子中に水酸基および重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えばヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどの炭素数2〜20のグリコールと（メタ）アクリル酸とのモノエステル化合物などがあげられる。また、その他の単量体は、水酸基含有単量体以外であって、1分子中に重合性不飽和結合を1個以上有する化合物であり、下記に示す単量体があげられる。

【0011】アクリル系単量体：（メタ）アクリル酸と炭素数1〜22の1価アルコールとのモノエステル化合物であり、例えばメチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートなど。アルコキシエステル系単量体：（メタ）アクリル酸と炭素数2〜18のアルコキシエステルであり、例えばメトキシブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレートなど。アミノアクリル系単量体：N、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N、N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレートなど。アクリルアミド系単量体：（メタ）アクリルアミド、N-メチル（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-ブチル（メタ）アクリルアミド、N-ジメチル（メタ）アクリルアミドなど。カルボキシ基含有単量体：1分子中にカルボキシ基および重合性不飽和結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えばアクリル酸およびメタクリル酸などのモノカルボン酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸およびこれらの無水物やハーフエステル化などのジカルボン酸もしくはその変性物など。グリシジル基含有単量体：グリシジル（メタ）アクリレ

(3)

特開平11-300272

3

ートなど。その他：スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなど。

【0012】水酸基含有単量体とその他の単量体との重合反応は既知の方法で行うことができ、得られる水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は50～150mg KOH/g、特に65～120mg KOH/g、酸価は0～50mg KOH/g、特に1～20mg KOH/g、数平均分子量は約2000～100000、特に3000～50000の範囲内が適している。

【0013】水酸基を有するポリエステル樹脂およびアルキド樹脂は、通常、多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させることにより製造されるものであり、1分子中に2個以上の水酸基を有していることが好ましい。

【0014】多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であり、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ヘット酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、トリメリット酸およびこれらの無水物などがあげられる。また、多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサングリオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどがあげられる。

【0015】水酸基を有するポリエステル樹脂およびアルキド樹脂は、これらの多塩基酸と多価アルコールとを水酸基過剰で既知のエステル化方法に従って反応させることにより調製することができ、中でも、水酸基価は50～150mg KOH/g、特に65～120mg KOH/g、酸価は0～50mg KOH/g、特に1～20mg KOH/g、数平均分子量は約2000～20000、特に5000～13000の範囲内にある樹脂が適している。

【0016】これらのポリエステル樹脂およびアルキド樹脂として、あまに油脂脂肪酸、やし油脂脂肪酸、サフラワ-油脂脂肪酸、大豆油脂脂肪酸、ゴマ油脂脂肪酸、エノ油脂脂肪酸、麻油脂脂肪酸、トール油脂脂肪酸、脱水ヒマン油脂脂肪酸などの(半)乾性油脂脂肪酸などで変性したものも使用することができる。これらの脂肪酸の変性量は油長で30%以下であることが適している。これらの樹脂中に重合性不飽和結合が含まれていても差支えない。

【0017】架橋剤としては、これらの水酸基含有樹脂と架橋反応しうるメラミン樹脂およびブロックポリイソシアネート化合物などがあげられる。

【0018】メラミン樹脂としては、メチロール化メラミンのメチロール基の一部もしくは全部を炭素数1～8

4

の1価アルコールでエーテル化した、部分エーテル化もしくはフルエーテル化メラミン樹脂で、トリアジンが1～5核体で、分子量が300～2000のものが好ましい。イミノ基含有メラミン樹脂も含まれる。

【0019】ブロックポリイソシアネート化合物は、ポリイソシアネート化合物のイソシアネート基のすべてをブロック剤で封鎖したもので、所定温度に加熱するとブロック剤が解離し、イソシアネート基が再生して水酸基含有樹脂と架橋反応する。

10 【0020】ポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート；テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネート、リジンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート；メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネートおよびシクロペンタンジイソシアネートなどの脂環族ジイソシアネート；該ポリイソシアネートのビュレットタイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物；およびこれらのポリイソシアネートと低分子量もしくは高分子量のポリオール類とをイソシアネート基過剰で反応させてなる遊離イソシアネート基含有プレポリマーなどがあげられる。ブロック剤として、フェノール類、オキシム類、ラクタム類、活性メチレン系、アルコール類、酸アミド系、イミド系、アミン系、イミダゾール系、尿素系、カルバミン酸系、イミン系、メルカプタン類などが好ましい。ブロックポリイソシアネートノの分子量は200～100000のが好ましい。

【0021】これらの基体樹脂と架橋剤との構成比率は目的に応じて任意に選ぶことができ、例えば、この両成分の合計重量を基準に、基体樹脂は50～90%、架橋剤は50～10%の範囲内が適している。

40 【0022】活性エネルギー線硬化性樹脂組成物(b)は、紫外線や電子線などの活性エネルギー線を照射することにより架橋反応して硬化しうる組成物であり、具体的には、重合性不飽和化合物、光重合開始剤および熱重合開始剤を含有する組成物があげられる。

【0023】重合性不飽和化合物は、1分子中に1個以上の重合性不飽和結合を有する化合物であり、以下に例示する化合物があげられる。

【0024】a) メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、オクチル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸と炭素数1～22

(4)

特開平11-300272

5

の1価アルコールとのモノエステル化物。

【0025】b) エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコールなどの炭素数2〜20のグリコールと(メタ)アクリル酸とのモノ(またはジ)エステル化物。

【0026】c) マレイン酸、イタコン酸、フマル酸、メサコン酸およびこれらの無水物やハーフエステル化などのジカルボン酸もしくはその変性物。

【0027】d) (メタ)アクリル酸と炭素数2〜18のアルコキシエステル。

【0028】e) N, N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-tert-ブチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレートなどのアミノアクリル系単量体。

【0029】f) (メタ)アクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-ブチル(メタ)アクリルアミド、N-ジメチル(メタ)アクリルアミドなどのアクリルアミド系単量体。

【0030】g) グリシジル(メタ)アクリレートなどのグリシジル基含有単量体。

【0031】h) スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、アクリロニトリル、酢酸ビニル、塩化ビニルなど。

【0032】i)  $\text{Ph-O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-OCH}_2\text{C=CH}_2$  (式中、Phはフェノール基で炭素数15以下のアルキル基を有するものも含む、nは1〜6の整数)で示されるフェノールエチレンオキシド変性アクリレート、2-エチルヘキシルカルビトールアクリレート、N-ビニルピロリドン、ビスフエノールAエチレンオキシド変性アクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性アクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド変性トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド変性トリアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタおよびヘキサアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ポリウレタンの尚末端水酸基に2モルのアクリル酸を付加させたオリゴマー、 $\omega$ -カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート、フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸ダイマー、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、ポリエステル系末端水酸基に2モル以上のアクリル酸を付加させたオリゴ

6

マーなど。重合性不飽和化合物の数平均分子量は、50〜3000、特に100〜2000が好ましい。

【0033】光重合開始剤は、活性エネルギー線の照射により、重合性不飽和化合物の架橋(重合)反応を促進させるためのものであり、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、2-メチルベンゾイン、ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ジフェニルスルフィド、テトラメチルチウラムモノサルファイド、ジアセチル、エオニン、チオニン、ミヒラーケトン、アントラセン、アントラキノン、アセトフェノン、 $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、p-イソプロピル $\alpha$ -ヒドロキシイソブチルフェノン、 $\alpha$ - $\alpha'$ -ジクロル-4-フェノキシアセトフェノン、1-ヒドロキシ-1-シクロヘキシルアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、メチルベンゾイルフォルメイト、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロペン、チオキサントン、ベンゾフェノン、2, 2-ジメトキシ-1, 2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、1-ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、ベンゾフェノン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニル-フォスフィンオキシド、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、ビス(シクロペンタジエンル)-ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(ピル-イル)チタニウム)、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ビスアシルフォスフィンオキシド、( $\eta^5$ -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル)[(1, 2, 3, 4, 5, 6- $\eta$ )-(1-メチルエチル)ベンゼン]-アイアン(1+)-ヘキサフルオロフォスフェイト(1-)などがあげられる。

【0034】光重合開始剤の比率は、重合性不飽和化合物100重量部あたり、0.1〜10重量部、特に0.5〜5重量部が適している。

【0035】熱重合開始剤は、活性エネルギー線が照射されなかった部分もしくは照射が不十分な塗膜に含まれる重合性不飽和化合物を加熱による架橋(重合)反応を促進させるものであり、例えば、過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルハイドロパーオキシド、tert-ブチルハイドロパーオキシド、クミルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキシド、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、ラウリルパーオキシド、アセチルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートなどの

(5)

特開平11-300272

8

7  
過酸化物： $\alpha,\alpha'$ -アゾビスイソブチルニトリル、アゾビスジメチルバレロニトリル、アゾビスシクロヘキサンカルボニトリルなどのアゾ化合物；などがあげられる。

【0036】熱重合開始剤の使用量は、重合性不飽和化合物100重量部あたり、0.1～10重量部、特に0.5～5重量部が適している。

【0037】本組成物は、これらの熱硬化性樹脂組成物（a）および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（b）を含有しており、これらの成分の構成比率は、両成分の合計重量を基準にして、組成物（a）は20～95%、特に50～90%、組成物（b）は80～5%、特に50～10%の範囲内が適している。

【0038】さらに両組成物を混合せしめるための有機溶剤として、炭化水素系、エステル系、エーテル系、アルコール系、ケトン系溶剤などが使用できる。

【0039】本組成物は、上記した熱硬化性樹脂組成物（a）および活性エネルギー線硬化性樹脂組成物（b）を有機溶剤に混合分散せしめることにより調製でき、さらに顔料、塗面調整剤、酸化防止剤、流動調整剤、顔料分散剤などを適宜配合することができる。また、トリエタノールアミン、ジエタノールアミン、モノエタノールアミンなどのアルカノールアミンを組成物（b）の重合性不飽和化合物100重量部あたり、0.1～20重量部添加すると塗膜の硬化性が向上する。

【0040】顔料として、例えば、酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、カドミウムレッド、モリブデンレッド、クロムエロー、酸化シロム、プルシアンブルー、コバルトブルー、アゾ顔料、フタロシアニン顔料、キナクリドン顔料、イソインドリン顔料、スレン系顔料、ベリレン顔料などの着色顔料；クルク、クレール、カオリン、バリタ、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、シリカ、アルミナホワイトなどの体質顔料；アルミニウム粉末、雲母粉末、酸化チタンで被覆した雲母粉末などのメタリック顔料があげられるが、これらのみに限定されない。

【0041】本発明の方法が適用される被塗物は、特に制限されないが、金属製もしくはプラスチック製の自動車体、家庭電気製品、事務機器などの外板部が特に好適である。

【0042】本組成物はこれらの被塗物に中塗り塗料および（または）上塗り塗料として塗装することができ、このうち、特にソリッドカラー塗料、メタリック塗料およびクリヤー塗料などの上塗り塗料として使用することが好ましい。具体的には、本組成物の粘度を1.5～2.5秒/フォードカップ#4/20℃、固形分含有率を40～95重量%に調整し、静電塗装、エアレススプレー、エアスプレーなどにより、硬化塗膜で10～60 $\mu$ m、特に15～40 $\mu$ mの膜厚に塗装することが好ましい。

【0043】本発明の方法は、かくして塗装された本組

成物の塗膜を必要により室温もしくは100℃以下の温度で乾燥して塗膜中の有機溶剤の大部分もしくはすべてを蒸発除去したのち、その塗面に活性エネルギー線を照射して予備硬化させた後、加熱してその塗膜を完全硬化せしめることによって達成される。

【0044】活性エネルギー線としては、例えば、紫外線、レーザー線、エックス線、電子線、イオンビーム線などがあげられる。このうち紫外線を使用することが好ましく、その発生装置として水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ、カーボンアーク、メタルハライド、ガリウムランプ、ケミカルランプなどがあげられる。

【0045】本組成物が塗装され、その塗面が流動して、平滑になった時点もしくはそれ以降であってタレなどが発生しないうちに、その塗面に活性エネルギー線を照射することが好ましい。

【0046】活性エネルギー線の照射は本組成物の塗膜を予備硬化する程度に行なう。ここで予備硬化とは、塗膜の流動性が停止し、次工程での加熱中に垂直部もしくは傾斜部でタレが発生しなくなる程度に硬化せしめることである。予備硬化のための活性エネルギー線の照射量は、活性エネルギー線の種類や本組成物の組成などによって任意に選択できるが、例えば、紫外線は約10～4000mj/cm<sup>2</sup>、電子線は50～300Kevを1～20Mrad照射することが好ましい。これらの照射時間は、1秒～5分間が適している。

【0047】本発明の方法は、本組成物の塗膜を活性エネルギー線の照射により予備硬化させた後、ついでその塗膜を加熱して完全硬化させる。ここで「完全硬化」とは、上記のゲル分率を基準に80重量%以上、特に90重量%以上の範囲内になるように行うことが好ましい。具体的には、本組成物の塗膜を活性エネルギー線の照射により予備硬化させた後、60～200℃、特に120～170℃で、5～40分間加熱することにより完全硬化することができる。この加熱工程においては、垂直部分でも塗面が流動することがなく、平滑性のすぐれた塗膜を形成することができる。ゲル分率は塗膜の架橋硬化の程度を示すもので、加熱硬化させた塗膜をアセトン還流下で6時間溶剤抽出を行なった後の非抽出塗膜の重量(W1)を活性エネルギー線を照射する前の塗膜（溶剤などの揮発成分を100℃以下の温度で加熱してあらかじめ除去してある）重量(W2)で除した値（重量%）である。

【0048】

【発明の効果】熱硬化性樹脂組成物に活性エネルギー線照射により硬化する樹脂組成物を配合してなる本組成物を使用し、その塗膜を、まず活性エネルギー線照射により予備硬化してから、加熱硬化することにより、塗膜の化学的および物理的性能を低下させることなしに、塗面の平滑性を改良することが可能になった。特に、被塗物

9

の垂直部分や傾斜部分は、塗着した液状塗料が膜厚が厚くなるにしたがってタレやすくなるが、本発明の方法では、塗着した本組成物の塗面が流動して平滑になった時点もしくはそれ以降でタレが発生する前に、その塗面に活性エネルギー線を照射して予備硬化させるので、タレ膜厚以上の厚膜に塗装してもタレることがなく、肉付き感や奥行き感があり、しかも平滑性のすぐれた塗膜を形成する。

【0049】

【実施例】以下に本発明の実施例および比較例について説明する。部および%は重量に基づいており、また塗膜の膜厚は硬化塗膜についてである。

【0050】1. 試料の調製

1) 被塗物：りん酸亜鉛化成処理を施した厚さ0.8mmのダル鋼板上に熱硬化性エポキシ樹脂系カチオン電着塗料（「エレクトロン9600」関西ペイント社製、商品名）を膜厚20 $\mu$ mになるように塗装し、170℃で30分間加熱して硬化させ、ついでポリエステル樹脂・メラミン樹脂系中塗り塗料（「ルーガベークKPX-60」関西ペイント社製、商品名）を膜厚35 $\mu$ mになるように塗装し、140℃で30分間加熱して硬化させたものを被塗物とした。

【0051】2) 本組成物

a)：水酸基含有ポリエステル樹脂にアクリル酸を付加したポリエステルオリゴマー（数平均分子量1500、1分子あたり重合性不飽和結合を2個以上有している）6部、ペンタエリスリトールトリアクリレート4部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-プロパン-1（光重合開始剤）1.8部、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（熱重合開始剤）0.2部、飽和ポリエステル樹脂（水酸基価100mg KOH/g、酸価5mg KOH/g、数平均分子量約6500）6.7部、ブチル化メラミン樹脂2.3部およびチタン白顔料6.0部を、キシレンとスワゾール1500（コスモ石油製、商品名、炭化水素系溶剤）との等重量混合溶剤に混合分散し、粘度20秒/フォードカップ#4/20℃、固形分含有率60%に調整した本組成物（a）を得た。

【0052】b)：水酸基含有ポリエステル樹脂にアクリル酸を付加したポリエステルオリゴマー（数平均分子量1500、1分子あたり重合性不飽和結合を2個以上有している）3.0部、ペンタエリスリトールトリアクリレート2.0部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-プロパン-1（光重合開始剤）8.8部、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（熱重合開始剤）1部、飽和ポリエステル樹脂（水酸基価100mg KOH/g、酸価5mg KOH/g、数平均分子量約6500）3.7部、ブチル化メラミン樹脂1.3部およびチタン白顔料6.0部を、キシレンとスワゾール1500（コスモ石油製、商品名、炭

(6)

特開平11-300272

10

化水素系溶剤）との等重量混合溶剤に混合分散し、粘度20秒/フォードカップ#4/20℃、固形分含有率65%に調整した本組成物（b）を得た。

【0053】c)：水酸基含有ポリエステル樹脂にアクリル酸を付加したポリエステルオリゴマー（数平均分子量1500、1分子あたり重合性不飽和結合を2個以上有している）6.0部、ペンタエリスリトールトリアクリレート4.0部、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-プロパン-1（光重合開始剤）1.7.6部、 $\epsilon$ -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（熱重合開始剤）2部、飽和ポリエステル樹脂（水酸基価100mg KOH/g、酸価5mg KOH/g、数平均分子量約6500）1.5部、ブチル化メラミン樹脂5.0部およびチタン白顔料6.0部を、キシレンとスワゾール1500（コスモ石油製、商品名、炭化水素系溶剤）との等重量混合溶剤に混合分散し、粘度20秒/フォードカップ#4/20℃、固形分含有率70%に調整した本組成物（c）を得た。

【0054】d)：飽和ポリエステル樹脂（水酸基価100mg KOH/g、酸価5mg KOH/g、数平均分子量約6500）7.5部、ブチル化メラミン樹脂2.5部およびチタン白顔料6.0部を、キシレンとスワゾール1500（コスモ石油製、商品名、炭化水素系溶剤）との等重量混合溶剤に混合分散し、粘度20秒/フォードカップ#4/20℃、固形分含有率55%に調整した本組成物（d）を得た。

【0055】2. 実施例および比較例

被塗物を垂直にした状態で、本組成物a)～c)をエアスプレー塗装機で膜厚が40 $\mu$ mになるように塗装し、垂直のまま室温で2分間放置して塗面が平滑になったのを確認してから、その塗面にメタルハライドランプで紫外線を2000mj/cm<sup>2</sup>を照射して予備硬化した。照射時間は約2秒であった。ついで、この予備硬化した塗膜を140℃で20分間加熱して完全硬化せしめた。

【0056】なお、比較例では、垂直にした被塗物に本組成物d)をエアスプレー塗装機で膜厚が40 $\mu$ mになるように塗装し、垂直のまま室温で2分間放置した後、紫外線照射を行わず、塗膜を140℃で20分間加熱して完全硬化せしめた。

【0057】得られた硬化塗膜の性能試験結果は表1のとおりである。

【0058】

【表1】

11  
表 1

	実 施 例			比較例
	1	2	3	1
性能試験結果				
平滑性	○	○	○	×
塗膜外観	○	○	○	○

【0059】表1における塗膜の試験方法は下記のとおりである。

(7)

特開平11-300272  
12

りである。

【0060】平滑性：塗面のタレの発生の有無を目視で観察した。○はタレの発生が殆ど認められない、△はタレの発生が少し認められる、×はタレの発生が多く認められたことを示す。

【0061】塗膜外観：塗面を目視で評価した結果であり、○はシワ、ヘコミなどの発生が殆ど認められない、△はシワ、ヘコミなどの発生が少し認められる、×はシワ、ヘコミなどの発生が多く認められたことを示す。